

**ADHESIVE COMPOSITION**

**Publication number:** JP2269753

**Publication date:** 1990-11-05

**Inventor:** MURACHI TATSUYA

**Applicant:** TOYODA GOSEI KK

**Classification:**

**- international:** C08K5/17; C08L23/28; C09J5/00; C09J5/02;  
C08K5/00; C08L23/00; C09J5/00; C09J5/02; (IPC1-7):  
C08K5/17; C08L23/28; C09J5/00

**- European:**

**Application number:** JP19890092613 19890412

**Priority number(s):** JP19890092613 19890412

**Report a data error here**

**Abstract of JP2269753**

**PURPOSE:**To obtain an adhesive composition which can exhibit a strong adhesiveness even to a difficultly bondable polymer by mixing a halogenated polyolefin with an oxide/amine adduct and a halogenating agent. **CONSTITUTION:**This adhesive composition is obtained by mixing 100 pts.wt. halogenated polyolefin (e.g. chlorinated polyethylene or chlorinated polypropylene) of a degree of halogenation of 5-50% with 0.001-50 pts.wt. oxide/ amine adduct (e.g. propylamine/ethylene oxide adduct) and 0.002-20 pts.wt. halogenating agent (e.g. t-butyl hypochlorite or isocyanuric trichloride). This adhesive composition can exhibit a strong adhesiveness even to a polymer molding comprising a difficultly bondable polyolefin such as PE, PP or EPM.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-269753

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月5日

C 08 L 23/28

C 08 K 5/17

C 09 J 5/00

KEV  
JGP7167-4J  
7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 接着性組成物

⑯ 特 願 平1-92613

⑰ 出 願 平1(1989)4月12日

⑱ 発 明 者 村 知 達 也 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑲ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 恩田 博宣 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

接着性組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. ハロゲン化度が5～60%のハロゲン化ポリオレフィン100重量部に対し、オキサライド付加アミン0.001～50重量部及びハロゲン化剤0.002～20重量部を配合してなる接着性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は自動車のボディ等の被着体にサイドブロットクッションモール（以下、モールという）等の他の被着体を接着するために用いられる接着性組成物に関するものである。

〔従来技術及び発明が解決しようとする課題〕

従来から、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ- $\alpha$ -オレフィン、エチレン-プロピレン共重合体(EPM)、エチレン-ブチレン-ジエン3元共重合体(EPDM)等の

ポリオレフィンからなる高分子成形体は種々の分野に有効に利用されている。

ところが、ポリオレフィン分子中に極性基を有していないために、その高分子成形体上に接着剤を塗布しても、接着強度が不十分であるという問題点がある。

また、極性基を有するポリ塩化ビニル(PVC)等からなる高分子成形体で、例えば自動車のボディに貼着されるモールを形成した場合、このモールは昼と夜、夏期と冬季等の温度差により収縮と膨張を繰り返して寸法変化を引き起こしたり、可塑剤や安定剤等の添加剤が経時的に分解、低分子化してモール中より抜け出ることが原因となって、そのモールが収縮したりして自動車のボディに対する接着強度が低下するという問題点がある。

そこで、これまで一般的な高分子成形体に対して接着性を示す種々の接着剤が提案されているが、いまだに上記のような高分子成形体に対して接着性の優れた接着剤が見出されていない。

本発明の目的は、接着の困難な高分子成形体に

対して強力な接着性を発揮する接着性組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

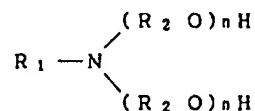
そこで、前記目的を達成するため本発明は、ハロゲン化度が5～60%のハロゲン化ポリオレフィン100重量部に対し、オキシド付加アミン0.001～50重量部及びハロゲン化剤0.002～20重量部を配合してなる接着性組成物をその要旨とする。

〔手段の詳細な説明〕

(a)ハロゲン化ポリオレフィンとしては、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレン共重合体、塩素化エチレン-プロピレン-ジエン3元共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン等が使用される。このハロゲン化ポリオレフィンとしては、5～60%のハロゲン化度を有しているものが使用される。ハロゲン化度が5%未満であると、後記溶媒に対する溶解度が低下して良好な接着性組成物が得られないだけでなく、高分子成形体に対する密着性が向上し

ない。ハロゲン化度が60%を超えると、得られる接着性組成物が固くなって密着性が向上しない。

(b) オキシド付加アミンとは、一級アミンにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のオキシドを付加させることにより得られた、末端にヒドロキシル基を有する2官能付加物であり、例えば構造式が



(R<sub>1</sub> : 炭素数が1～18のアルキル基、R<sub>2</sub> : アルキレン基)

で表される。そして、上記構造式におけるR<sub>2</sub>がエチレン基の場合、nは1～3であることが好ましい。

前記オキシド付加アミンの配合割合は、ハロゲン化ポリオレフィン100重量部に対し、0.001～50重量部である。このオキシド付加アミンの配合割合が0.001重量部未満では、接着性組成物を例えばウレタン系接着剤の下塗剤とし

て用いた場合に、同接着剤中のイソシアネート基とオキシド付加アミン中のヒドロキシル基との反応が乏しく、また50重量部を超えるとオキシド付加アミンが不純物となって性能が低下する。

(c) ハロゲン化剤としてはアルキルハイポクロライド、例えば、t-ブチルハイポクロライド(t-BHC)、次亜ハロゲン酸塩やN-ブロモサクシイミド(NBSI)、三塩化イソシアヌル酸(TCIA)等の分子中に-CONX-結合を有する化合物(前記においてXはハロゲン原子を意味する)が最も好ましいハロゲン化剤であるが、その他、五フッ化アンチモン、フッ化イオウと臭素とからなる混合溶液、ヨウ素とヨウ化カリウムとからなる混合溶液、ハロゲン酸素酸塩と濃塩酸とからなる混合溶液、臭素化アルカリとペルオキシ二硫酸とからなる混合溶液等がある。

このハロゲン化剤の配合割合は、ハロゲン化ポリオレフィン100重量部に対し、0.002～20重量部である。このハロゲン化剤の配合割合が0.002重量部未満では、高分子成形体の表面を

ハロゲン化剤で十分活性化することができず、20重量部を超えると接着性組成物がゲル化してその効果が発揮されない。

また、必要に応じて溶媒が用いられる。この溶媒としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、エチルプロピルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等の酢酸エステル、メチレンクロライド、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルスルフォオキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド等の単独溶媒又は混合溶媒が使用される。

〔作用〕

接着性組成物を高分子成形体に塗布すると、その高分子成形体の表面がハロゲン化剤によってハロゲン化され、同表面とハロゲン化ポリオレフィ

ン中のハロゲンとの間の分子間力が大きくなって両者の密着性が高められるものと推定される。

また、前記接着性組成物を例えばイソシアネート基を有するポリウレタン系接着剤の下塗剤として用いると、そのイソシアネート基にオキサイド付加アミン中のヒドロキシル基が反応して、接着剤と接着性組成物とが密着する。

〔実施例 1～7 及び比較例 1～3〕

以下、本発明を具体化した実施例 1～7 を比較例 1～3 と対比して説明する。なお、各例における部は重量部を表す。

#### (1) 接着剤の製造

平均分子量 3000 のポリトリエチレングリコール（平均分子量 3000 の三官能ポリプロピレングリコール）300 部に対し、エチレングリコール 1.2 部及び 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 125 部を混合し、これにトルエン：ジメチルフォルムアミド＝1：1（重量比）の混合溶剤 426 部を加えて 80℃ で 3 時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するポリウレ

タン系接着剤を得た。そして、この接着剤を室温で 1 週間放置した後、試験に供した。

#### (2) 接着性組成物の製造

ハロゲン化度の異なるハロゲン化ポリオレフィン 100 重量部に対し、オキサイド付加アミン及びハロゲン化剤を所定量配合して（表-1 参照）、実施例 1～7 及び比較例 1～3 の 10 種の接着性組成物を製造し、これを前記接着剤の下塗剤として使用した。

表-1

実施例 又は 比較例	ハロゲン化ポリ オレフィン 塩素化度（％） （部）	オキサイド付加 アミン（部） ／オキサ イド	ハロゲン 化剤 （部）
実施例 1	CE-PE (13) (100)	EtA/PO n=2 (0.001)	TCIA (0.002)
実施例 2	CE-PE (15) (100)	PA/EO n=4 (0.01)	TCIA (0.01)
実施例 3	CE-PP (25) (100)	IAA/BO n=2 (0.1)	TCIA (0.1)
実施例 4	CE-PP (30) (100)	IPA/PO n=10 (1)	TCIA (1)
実施例 5	CE-PP (45) (100)	EtA/PO n=20 (5)	t-BHC (10)
実施例 6	CE-EVA (25) (100)	EtA/PO n=50 (10)	t-BHC (20)
実施例 7	CE-EPDM (25) (100)	EtA/EO n=2 (50)	NBSI (1)
比較例 1	CE-PE (70) (100)	EtA/EO n=2 (10)	TCIA (1)
比較例 2	CE-PE (30) (100)	EtA/EO n=2 (10)	TCIA (30)
比較例 3	CE-PE (30) (100)	EtA/EO n=2 (70)	TCIA (1)

上記表-1 中の略号は次の意味を示す。

オキサイド付加アミンの欄における EtA はエチルアミン、PA はプロピルアミン、IAA はイソアミルアミン、IPA はイソプロピルアミン、PO はプロピレンオキサイド、EO はエチレンオキサイド、BO はブチレンオキサイドを示し、n は前述したオキサイド付加アミンの構造式中の n の値を示す。

#### (3) 試験片の作製及び引張剪断強度の測定

被着体として PVC と 5 倍に発泡させた PE フォームとを用いた。この PVC は重合度 1900 の PVC 100 部に対して、ジオクチルフタレート 120 部、エポキシ化大豆油 3 部及び安定剤 4.5 部を反応させて得られたものである。

前記 PE フォーム上に表-1 の接着性組成物を膜厚 10～15 μm となるよう塗布した後、その上に前記接着剤を膜厚 80～100 μm となるよう塗布した。続いて、前記接着性組成物及び接着剤が塗布された PE フォームの上に、前記 PVC を 25×25 mm の接着面積で張り合わせ、5 kg の荷重を 1 分間かけて試験片とした。そして、各試験片について 80℃ で 10 分間放置した後、同温

度下で引張速度30mm/minの条件で引張剪断強度を測定した。その測定結果を表-2に示す。

表-2

実施例 又は 比較例	80℃引張剪断強度 (kg/cm)
実施例1	6.8
実施例2	7.1
実施例3	7.2
実施例4	7.3
実施例5	7.2
実施例6	7.1
実施例7	6.8
比較例1	1.9
比較例2	ゲル化
比較例3	1.7

上記表-2からわかるように、ハロゲン化剤の配合割合がハロゲン化ポリオレフィン100部に対して30部と多い比較例2では接着性組成物がゲル化してしまった。また、ハロゲン化ポリオレ

フィンのハロゲン化度が5~60%の範囲外である比較例1、及びオキサイド付加アミンの配合割合がハロゲン化ポリオレフィン100部に対し0.001~50部の範囲外である比較例3では、引張剪断強度が1.7~1.9kg/cmと低かった。これに対し、実施例1~7ではいずれも引張剪断強度が6.8~7.3kg/cmと高い値を示した。

各実施例の接着性組成物が高い接着力を発揮する理由は、接着性組成物が塗布されたPEフォーム表面がハロゲン化剤によってハロゲン化され、同表面とハロゲン化ポリオレフィン中のハロゲンとの間の分子間力が大きくなって両者の密着力が高められることに加え、接着剤中のイソシアネート基にオキサイド付加アミン中のヒドロキシル基が反応して、接着剤と接着性組成物とが密着するため、これらの相乗効果によって接着の困難なPEフォームに対する接着力が向上するものと考えられる。

従って、各実施例の接着性組成物は、例えばモータを自動車のボディに装着する際に用いられる

両面テープやその他の樹脂製品、ゴム製品等の接着に好適に使用できる。

#### 〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明の接着性組成物は、接着の困難な高分子成形体に対しても強力な接着性を発揮することができるという優れた効果を奏する。

特許出願人

豊田合成株式会社

代理人

弁理士

恩田博宜（ほか1名）